

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-115307
 (43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.CI. B41M 5/00
 B41J 2/01
 B41J 2/21

(21)Application number : 09-286955 (71)Applicant : KONICA CORP
 (22)Date of filing : 20.10.1997 (72)Inventor : TAKEMURA KOJI
 KUWAE KENJI
 ASATAKE ATSUSHI

(54) RECORDING MATERIAL FOR INK JET PRINTER, AND COLOR INK JET RECORDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To maintain bronzing for a long period of time by a method wherein in a receiving layer, a non-ionic polymer, an ionic polymer and a specified basic latex polymer are contained.

SOLUTION: In a receiving layer, a non-ionic polymer, an ionic polymer and a basic latex polymer which is represented by a formula (In the formula, A represents a monomer unit wherein a copolymerizable monomer having a tertiary amino group or a quaternary ammonium group, is polymerized, and B represents a monomer unit wherein a copolymerizable monomer having at least two ethylene-form unsaturated bonding group, is polymerized. C represents a monomer unit wherein a copolymerizable monomer other than A and B is polymerized. (k) represents 10-95 mol.%, (m) represents 0-10 mol.%, (n) represents 0-80 mol.%. In this case, the total of (k), (m) and (n) is 100 mol.%) are contained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.09.2001
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.09.2004
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(10) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-115307

(13) 公開日 平成11年(1999)4月27日

(51) Int.Cl.
 B 41 M 5/00
 B 41 J 2/01
 2/21

識別記号

P I
 B 41 M 5/00
 B 41 J 3/04

B
 E
 101Y
 101A

審査請求 未請求 汎求項の数11 O.L (全) 18 E.O

(21) 出願番号 特願平9-286855
 (22) 出願日 平成9年(1997)10月20日

(71) 出願人 コニカ株式会社
 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 (72) 発明者 竹村 幸治
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社
 社内
 (72) 発明者 加藤晃
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社
 社内
 (72) 発明者 朝武 敏
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社
 社内

(54) 【発明の名称】 インクジェットプリンター用記録材及びカラーインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 印字部または未印字部の光沢性を、プロンジングを長期間維持し、かつ耐水性、耐湿性、耐光性、乾燥性に優れた高画質インクジェットプリンター用記録材及びカラーインクジェット記録方法の提供。

【解決手段】 支持体の少なくとも片側に受容層を施したインクジェットプリンター用記録材において、該受容層中に非イオン性ポリマー、イオン性ポリマー及び下記一般式(1)で表される塩基性ラテックスポリマーを含有していることを特徴とするインクジェットプリンター用記録材。

【化 1】

一般式(1)

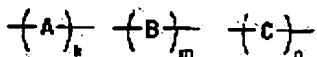
$$(A) + (B) + (C)$$

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体の少なくとも片側に受容層を施したインクジェットプリンター用記録材において、該受容層中に非イオン性ポリマー、イオン性ポリマー及び下記一般式 (1) で表される塩基性ラテックスポリマーを含有していることを特徴とするインクジェットプリンター用記録材。

【化 1】

一般式 (1)



(式中、(A) は第三級アミノ基又は第四級アンモニウム基を有する共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わし、(B) は少なくとも二個のエチレン状不飽和結合基を有する共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わす。(C) は (A) および (B) 以外の共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わす。k₁ は 1.0 ～ 9.5 モル%、m は 0 ～ 1.0 モル%、n は 0 ～ 8.0 モル% を表わす。但し、k₁、m、n の合計は 1.0 モル% である。)

【請求項 2】 前記塩基性ラテックスポリマーの含有率が 0.1 ～ 5.0 重量% であることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェットプリンター用記録材。

【請求項 3】 前記非イオン性ポリマーがポリビニルアルコール類、ポリビニルビロリドン類又はポリアルキレンオキサイド類から選ばれる少なくとも 1 種のポリマーであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のインクジェットプリンター用記録材。

【請求項 4】 前記イオン性ポリマーがゼラチン類であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載のインクジェットプリンター用記録材。

【請求項 5】 前記非イオン性ポリマーとイオン性ポリマーの比 (非イオン性ポリマー / イオン性ポリマー) が 1/9 ～ 9/1 であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項に記載のインクジェットプリンター用記録材。

【請求項 6】 前記支持体がポリオレフィン被覆紙であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載のインクジェットプリンター用記録材。

【請求項 7】 前記受容層の膜面 pH が 5.0 ～ 9.0 であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載のインクジェットプリンター用記録材。

【請求項 8】 5 種以上の異なるインクを使用して記録する記録装置で、請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載のインクジェットプリンター用記録材に記録することを特徴とするカラーインクジェット記録方法。

【請求項 9】 基準色の異なる 2 種以上のインクにより記録する記録装置で、請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載のインクジェットプリンター用記録材に記録することを

特徴とするカラーインクジェット記録方法。

【請求項 10】 前記基準色のインクが吸光度が異なる 2 種以上のインクであることを特徴とする請求項 9 に記載のカラーインクジェット記録方法。

【請求項 11】 最大インク吐出量が 4.0 c.c./m² 以上である記録装置で、請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載のインクジェットプリンター用記録材に記録することを特徴とするカラーインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【00001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種のインクジェットプリンター方式に適用できるインクジェットプリンター用記録材及びカラーインクジェット記録方法に関するものである。

【00002】

【従来の技術】 インクジェット記録装置 (以下、インクジェットプリンターとも言う。) は、騒音が少なく、高速印字が可能であり、また、複数個のインクノズルを使用することにより多色記録を行うことも容易であることから、特にコンピューター用の画像情報出力装置として近年急速に普及している。

【00003】 また、フルカラー記録用に開発されたインクジェットプリンターの中には、銀塗写真方式のカラー画像に匹敵するほどの高画質な画像を出力できるものもある。又、出力する画像の内容も、文字や图形などから写真に近い画質が要求されるカラー版下やデザインイメージ等へと拡大している。

【00004】 従って、インクジェット用記録材 (以下、単に記録材ともいう) としては、光沢性や濃度の低いコート紙や普通紙よりもむしろ、より写真に近い光沢性を有する透明なフィルムや光沢のある樹脂被覆紙を利用した光沢紙または光沢フィルムや、或いはコート紙の表面をキャストして鏡面光沢性を持たせたキャストコート紙などが多く用いられるようになってきた。

【00005】 これらに対応し、受容層に、光透過性が高く水性インク受容性に優れた水溶性ポリマーをバインダーとして用いることが提案されている。特開昭 6-2-263084 号では特定 pH のゼラチン水溶液から形成された受容層が、特開平 6-64306 号では塗布したゼラチンを一旦ゲル状態にした後、コールドドライ法により乾燥させて得られる記録シートが、また特開昭 6-2-214985 号では平均分子量が 5 × 10⁴ のポリエチレンオキサイドを含有する受容層が提案されている。

【00006】 これらの水溶性ポリマーをバインダーとして用いた場合、インク吸収性や吸収容量、画質コントロールなどの為に様々なポリマーを併用する場合が多い。特にインク吸収容量に効果的なイオン性ポリマーとその他の非イオン性ポリマーを併用することが一般的に知られている。

【00007】 ところが、本発明者らの検討によって、イ

オン性ポリマーと非イオン性ポリマーを併用した塗工液を作製する場合、イオン性ポリマーと非イオン性ポリマーの相溶性の問題で漏りを生じるという新たな問題が判明した。

【0008】例えば、ゼラチン類とポリビニルアルコール類、ポリビニルビロドン類、ポリアルキレンオキサイド類などを併用した場合、ある特定のpHにおいて塗工液が漏ってしまい、その液を塗工しても光沢を出すことができないことが判った。

【0009】また、漏った塗工液はゲル化性も劣化するため、乾燥時に引き攢れを生じ、平滑性も著しく劣化することも判った。また、たとえpHを調整して透明性を向上させたとしても、通常インクジェット用イングのpHは高い為にインク受理時に乾燥膜面のpHは変動し、インク受理部の膜内で漏りが生じてしまい、上記同様光沢性が損なわれたり、プロンジングと呼ばれるギラシキ現象が生じることも判った。特にこれらの現象は、最近の多色インク(6、7色)は顕著に発生する。

【0010】さらに、pHや組成を最適化し、一端、インク受理部の光沢性やプロンジングの劣化を抑えたとしても、長期間保存したり、高温多湿環境下では徐々に発生するため、著しく品質を損ねてしまうことも判った。

【0011】また、別の問題としてインクジェット記録方式はインクを直接吐出させ、画像を形成させるために水溶性インクを用いるケースが多く、他のプリンターに比べ、耐水性や乾燥性、耐退性などが悪いことはよく知られている。中でも、耐水性、耐退性への問題点は未だ解決されていないのが現状である。

【0012】これらの問題を改善するために、イングからのアプローチとしては顔料を用いる検討がなされているが、ノズルへの目詰まりの問題や分散技術などの課題も多く、ほとんど実用化に至っていないのが現状である。別のアプローチとしては、特に業務用分野では印字後ラミネート加工を施す等の工夫がなされているが、コスト高となるため、ユーザーに取っては好ましいものではなかった。

【0013】記録材からのアプローチとしても以前から、様々な検討がされている。例えば、特開昭57-36692、同57-64591号、同61-58788号、特開平6-183131号で、様々な耐水化剤の検討がなされている。ところが、上記技術は確かに耐水性は向上するものの、逆にインク乾燥性、耐光性、画質が劣化したり、耐退性、光沢性、プロンジングなど長期にわたり維持することはできないことが新たに判明した。

【0014】以上のことから、イオン性ポリマーと非イオン性ポリマーを併用した系において、長期間に渡り、印字部/未印字部の光沢性、プロンジングを維持し、同時に画質、耐水性、耐退性、耐光性など両立することは至難の業であった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、印字部または未印字部の光沢性を、プロンジングを長期間維持し、かつ耐水性、耐退性、耐光性、乾燥性に優れた高画質インクジェットプリンター用記録材及びカラーインクジェット記録方法を提供することにある。

【0016】

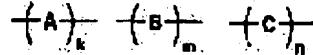
【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【0017】1. 支持体の少なくとも片側に受容層を施したインクジェットプリンター用記録材において、該受容層中に非イオン性ポリマー、イオン性ポリマー及び下記一般式(I)で表される塩基性ラテックスポリマーを含有していることを特徴とするインクジェットプリンター用記録材。

【0018】

【化2】

一般式(I)



【0019】式中、(A)は第三級アミン基又は第四級アミノニウム基を有する共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わし、(B)は少なくとも二個のエチレン状不飽和結合基を有する共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わす。(C)は(A)および(B)以外の共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わす。kは1.0~9.5モル%、mは0~1.0モル%、nは0~8.0モル%を表わす。但し、k、m、nの合計は1.0モル%である。

【0020】2. 前記塩基性ラテックスポリマーの含有率が0.1~5.0重量%であることを特徴とする前記1に記載のインクジェットプリンター用記録材。

【0021】3. 前記非イオン性ポリマーがポリビニルアルコール類、ポリビニルビロドン類又はポリアルキレンオキサイド類から選ばれる少なくとも1種のポリマーであることを特徴とする前記1又は2に記載のインクジェットプリンター用記録材。

【0022】4. 前記イオン性ポリマーがゼラチン類であることを特徴とする前記1~3の何れか1項に記載のインクジェットプリンター用記録材。

【0023】5. 前記非イオン性ポリマーとイオン性ポリマーの比(非イオン性ポリマー/イオン性ポリマー)が1/9~9/1であることを特徴とする前記1~4の何れか1項に記載のインクジェットプリンター用記録材。

【0024】6. 前記支持体がポリオレフィン被覆紙であることを特徴とする前記1~5の何れか1項に記載のインクジェットプリンター用記録材。

【0025】7. 前記受容層の膜面pHが5.0~9.0であることを特徴とする前記1~6の何れか1項に記

義のインクジェットプリンター用記録材。

【0026】8. 5種以上の異なるインクを使用して記録する記録装置で、前記1～7の何れか1項に記載のインクジェットプリンター用記録材に記録することを特徴とするカラーインクジェット記録方法。

【0027】9. 基準色の異なる2種以上のインクにより記録する記録装置で、前記1～7の何れか1項に記載のインクジェットプリンター用記録材に記録することを特徴とするカラーインクジェット記録方法。

【0028】10. 前記基準色のインクが吸光度が異なる2種以上のインクであることを特徴とする前記9に記載のカラーインクジェット記録方法。

【0029】11. 最大インク吐出量が4.0cc/m²以上である記録装置で、前記1～7の何れか1項に記載のインクジェットプリンター用記録材に記録することを特徴とするカラーインクジェット記録方法。

【0030】以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0031】本発明のイオン性ポリマーと非イオン性ポリマーは、インク濃度やインク吸収容量、光沢性を向上させる目的で用いられ、これらのポリマーを併用する、さらにドット径やビーディング、ブリーディングをコントロールでき、高画質を再現することができる。

【0032】本発明のイオン性ポリマーは、陰イオン基（例えば、-COO-、-SO₃-、-NO₂-、-BO₃-等）や陽イオン性基（例えばアミノ基、4級アミノ基、アルカリ金属原子イオン等）を少なくとも1種有するポリマー又はコポリマーのことであり、それらが解離することで水溶性を有しているポリマーのことである。また、それらに他のポリマーを併用してもよく、併用するポリマーとしてはアミノ酸基、ペタイン基等を有するポリマー又はコポリマーである。

【0033】上記イオン性ポリマーとしては、具体的には、例えばアクリル酸、メタアクリル酸系ポリマー（例えば、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド、メタクリル酸、メタクリル酸アミド等）、アニオン、カチオン変性セルロース類（例えば、カルボキシアルキセルロース類、ニトロセルロース類等）、アニオン、カチオン変性ポリビニルアルコール類またはポリビニルビロリドン類、ゼラチン類等である。これらの中で最も好ましいものとして、ゼラチン類が挙げられる。ゼラチン類が好ましい理由としてはインク吸収容量を大きくし、乾燥性など向上させ、かつ写真に近い光沢性を有することができるなどである。

【0034】以下、上記ゼラチン類について詳細に説明する。

【0035】本発明に好ましく用いられるゼラチン類としては、動物のコラーゲンを原料としたゼラチンであれば何れでも使用できるが、豚皮、牛皮、牛骨を原料としたコラーゲンを原料としたゼラチンが好ましい。更にゼラチンの種類としては特に制限はないが、石灰処理ゼラ

チン、酸処理ゼラチン、ゼラチン誘導体（例えば特公昭38-4854号、同昭39-5514号、同昭40-12237号、同昭42-26345号、同平2-1359号、米国特許第2,525,753号、同第2,594,293号、同第2,614,928号、同第2,763,639号、同第3,118,766号、同第3,132,945号、同第3,186,846号、同第3,312,553号、英國特許第8,611,414号、同第1,033,189号等に記載のゼラチン誘導体）を単独又はそれらを組み合わせて用いることができるが、耐水性の観点から比較的等電点が高い、酸処理ゼラチンであることが好ましい。このとき、等電点の範囲は7.0～10.0であることが好ましく、さらに好ましくは8.0～10.0の範囲である。

【0036】次に本発明の非イオン性ポリマーについて説明する。非イオジ性ポリマーとは上記に示した陰イオン性または陽イオン性基を有しない水溶性ポリマーのことであり、具体的にはポリビニルアルコール類（例えば、未変性またはポリアルキレンオキサイド等で変性されたノニオン変性ポリビニルアルコール等）、ポリビニルビロリドン類（例えば、未変性またはノニオン変性ポリビニルビロリドン類等）又はポリアルキレンオキサイド類から選ばれる少なくとも1種のポリマーである。前記ポリアルキレンオキサイド類とは、例えばポリエチレンオキサイド類、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類又は下記一般式（P）で示される化合物等が挙げられる。

【0037】一般式（P）

R₃O- (A₄-O)_j4- (A₅-O)_j5- (A₆-O)_j6- R₄

式中、A₄、A₅、A₆はそれぞれ置換、無置換の直鎖または分岐のアルキレン基を表すが、すべてが同一となることはない。R₃、R₄はそれぞれ同一であっても異なっても良く、水素原子、それぞれ置換、無置換のアルキル基、アリール基、アシル基等を表す。

【0038】それぞれの置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルボニル基、アルコキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基があげられる。好ましくは、R₃、R₄が水素原子であり、A₄、A₅、A₆がそれぞれ無置換のものである。また最も好ましいものとしては、A₄、A₅、A₆が-CH₂CH₂-又は-CH(C₂H₅)-CH₂-である。

【0039】j₄、j₅、j₆は、それぞれ0または1～50.0の整数を表す。ただし、j₄+j₅+j₆は5である。

【0040】ポリアルキレンオキサイド類で好ましいものとしてはポリエチレンオキサイド類であり、平均分子量が10,000～50,000、0.00の範囲にあるものが好ましく、特に好ましくはポリエチレングリコール（以下、PEGと称することもある）で、平均分子量が5

0, 000~300, 000の範囲のものである。上記ポリアルキレンオキサイド類の平均分子量は水酸基価により算出した分子量である。

【0041】これら、非イオン性ポリマーとイオン性ポリマーの比(非イオン性ポリマー/イオン性ポリマー)は1/9~9/1であることが好ましく、さらに好ましくは3/7~7/3の範囲である。

【0042】次に本発明の塩基性ラテックスポリマーについて説明する。

【0043】本発明の塩基性ラテックスポリマーは、耐水性、耐温性、インク乾燥性を向上させ、かつ、長期にわたる光沢性やブロッシング向上の点で優れた効果がある。具体的には前記一般式(I)で表わされる単位を有するものである。

【0044】一般式(I)において(A)は第三級アミノ基又は第四級アンモニウム基を有する共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わし、好ましくは下記一般式(II)で表されるモノマー単位である。

【0045】

一般式(II)



一般式(V)



一般式(VII)



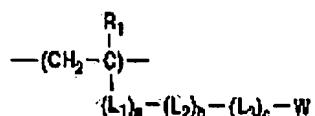
【0049】上記一般式(II)~(VII)において、R1, R2, R3は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

【0050】上記一般式(V)~(VII)において、Bはベンゼン環上に置換可能な基(例えばハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミノ基、アルキル基、アリール基など)を表し、dは0~3までの整数を表す。dが2以上の時、Bはそれぞれ同一であっても異なっていても良い。

【0051】上記一般式(V)、(VI)及び(VII)においてXは陰イオンを表わし、例えばハロゲンイオン(例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン等)、アルキル硫酸イオン(例えばメチル硫酸イオン等)、ア

【化3】

一般式(II)

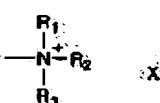


【0046】一般式(II)において、L1, L2, L3は二価の連結基を表し、例えば-C(=O)-N(R')- (式中、R'は水素原子又はアルキル基を表す)、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、アルキレン基又はアリーレン基を表す。R1は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。a, b, cはそれぞれ0または1を表す。

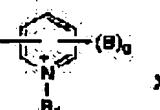
【0047】上記一般(II)において、Wは下記一般式(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)又は(VIII)で表される基を表す。

【0048】

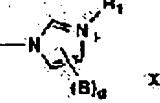
一般式(IV)



一般式(VI)



一般式(VII)



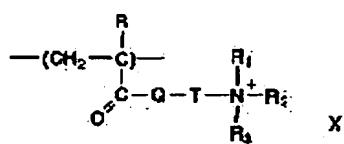
ルキルあるいはアリールスルホン酸イオン(例えばメタ・シスルホン酸イオン、ロートルエンスルホン酸イオン等)、および酢酸イオン等が挙げられる。このうちパロゲンイオンおよびアルキル硫酸イオンが特に好ましい。

【0052】一般式(I)において(A)は第四級アンモニウム基を有するモノマー単位であることが好ましく、さらに好ましくは下記一般式(IX)あるいは(X)で表されるモノマー単位である。

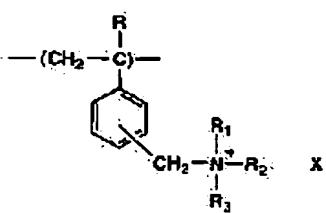
【0053】

【化5】

一般式 (IX)



一般式 (X)



【0054】一般式 (IX) および (X) において、
 R_1 、 R_2 、 R_3 はアルキル基又はアリール基を表す。これら R_1 、 R_2 および R_3 で表される基は互いに結合して環状構造を形成しても良い。これら R_1 、 R_2 、 R_3 で表される基として、好ましくはアルキル基であり、炭素原子数1～5までのアルキル基、ベンジル基、あるいは互いに結合したビロリジル基またはモルホリノ基がさらに

好ましい。

【0055】上記一般式 (IX) および (X) において、 R は水素原子又はアルキル基を表す。好ましくは水素原子あるいはメチル基である。

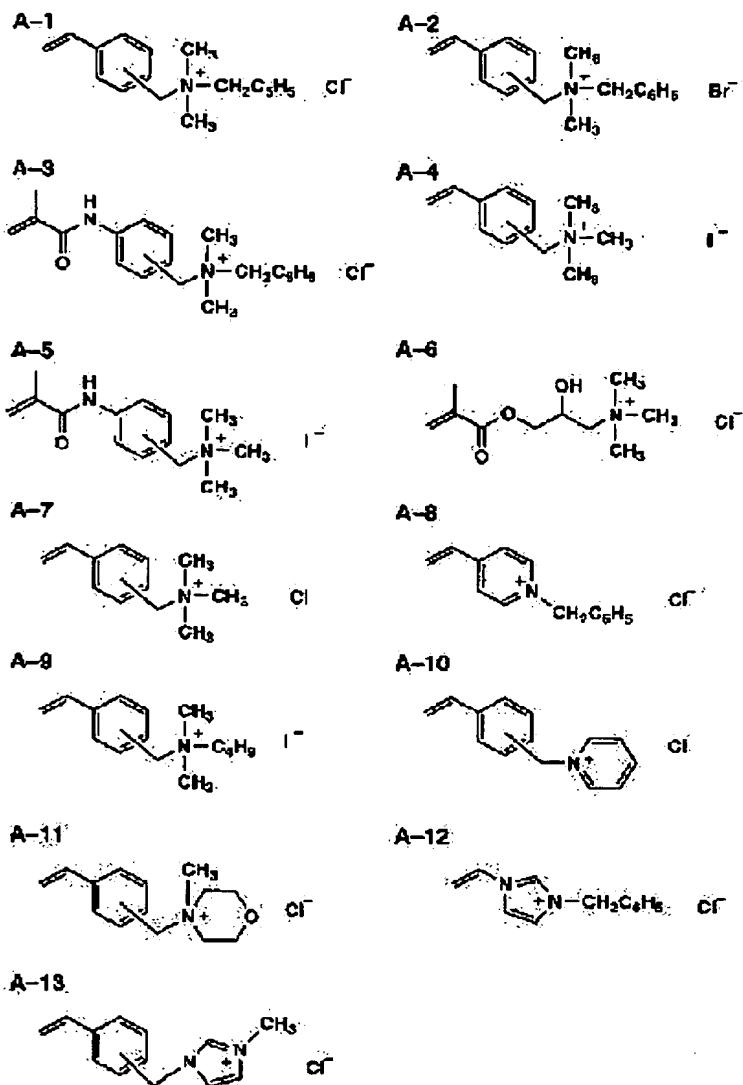
【0056】前記一般式 (IX) において Q は $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}^+(\text{R}')-$ で表される二価の連結基を表す (式中、 R' は水素原子又はアルキル基を表す)。 T はアルキレン基又はアリーレン基を表す。 T は置換基 (例えばアルキル基、アリール基、ヒドロキシル基等) を有していても良い。

【0057】上記一般式 (IX) 及び (X) において X は陰イオンを表わし、例えばハロゲンイオン (例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン等)、アルキル硫酸イオン (例えばメチル硫酸イオン等)、アルキルあるいはアリールスルホン酸イオン (例えばメタンスルホン酸イオン、 $\text{p}-$ トルエンスルホン酸イオン等) および酢酸イオン等が挙げられる。このうちハロゲンイオンおよびアルキル硫酸イオンが特に好ましい。

【0058】前記一般式 (I) において、(A) で表されるモノマー単位に導かれるモノマーの例を以下に示す。

【0059】

【化6】



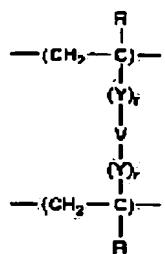
【0060】前記一般式(I)において(B)は少なくとも二個のエチレン状不飽和結合基を有する共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わし、(C)は(B)および(C)以外の共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わす。

【0061】Kは1.0～9.5モル%、mは0～1.0モル%、nは0～80モル%を表わし、 $k+m+n=1.00$ である。

【0062】前記一般式(I)において、(B)は以下の一般式(XII)で表わされるモノマー単位が好まし。

い。
 【0063】
 【化7】

一般式 [XII]



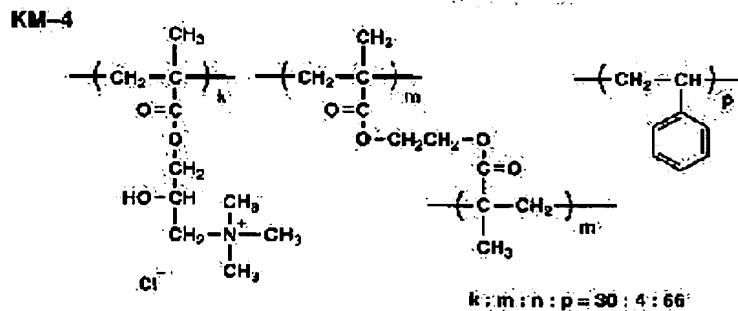
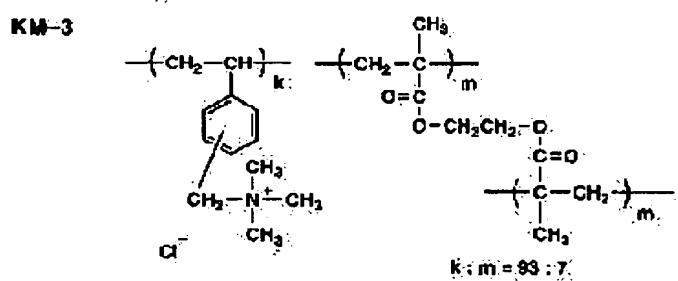
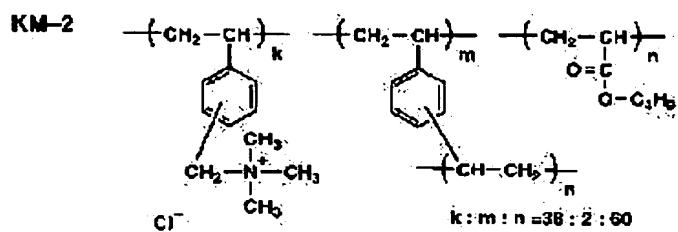
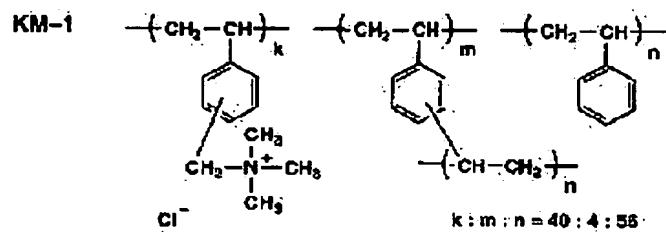
【0064】上記一般式 (XII) において R は水素原子または炭素原子数 1~4 のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、n-ブチル基等) を表わす。R としては水素原子又はメチル基が好ましい。V は二価の連結基を表わし、例えばアリーレン基 (例えばフェニレン基、ナフチレン基等)、アルキレン基 (例えばメチレン基、1, 4-ブチレン基等) を表わす。Y はエステル結合 (例えば $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$)、アミド結合 (例えば $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$) 等を表わし、r は 0 又は 1 を表わす。

【0065】前記一般式 (I) において、(C) で表わされるモノマー単位としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、スチレン、n-メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリル酸又はそのエステルあるいはアミド誘導体 (例えばアクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、n-ブチルアクリルアミド等)、メタクリル酸およびそのエステルあるいはアミド誘導体 (例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジル、n-ブチルメタクリルアミド等)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0066】前記一般式 (I) で表される本発明の塩基性ラテックスポリマーの具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、例示したポリマーはそれぞれ下記の繰り返し単位を下記の割合で含む。

【0067】

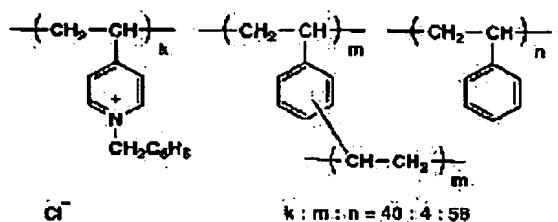
【化8】



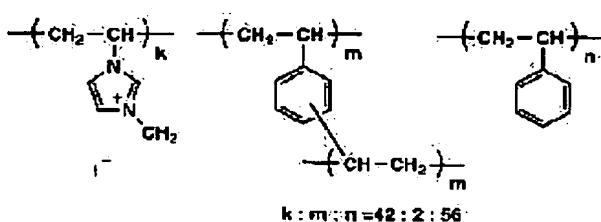
【0068】

【化9】

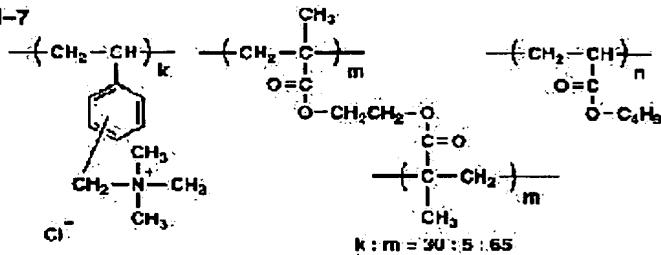
KM-5



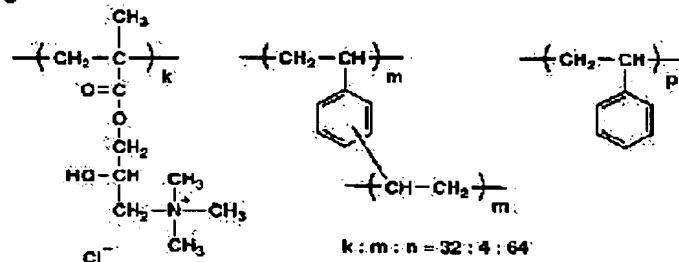
KM-6



KM-7



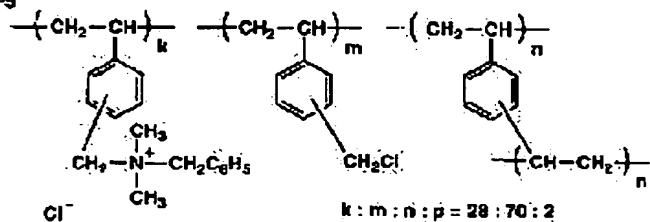
KM-8



[0069]

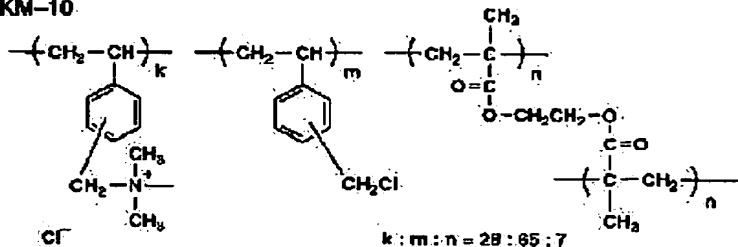
[化10]

KM-9



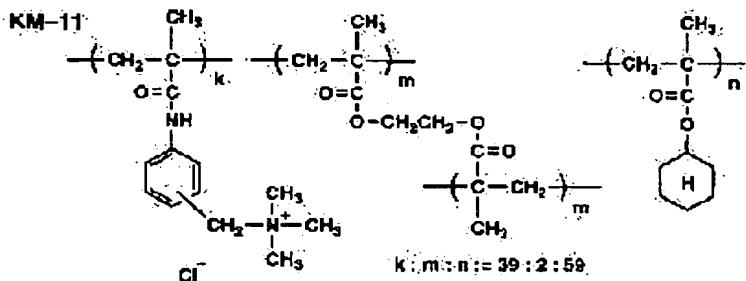
k:m:n:p = 28:70:2

KM-10



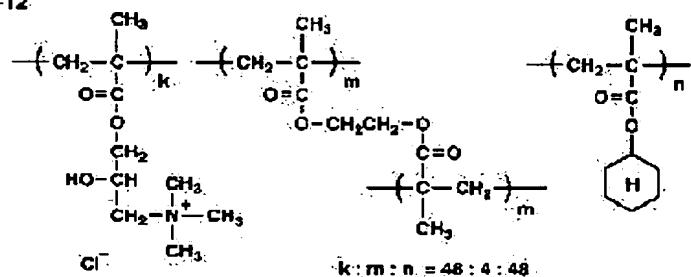
k:m:n = 28:65:7

KM-11



k:m:n = 39:2:59

KM-12



k:m:n = 48:4:48

【0070】本発明の塩基性ラテックスポリマーは従来公知の方法を参照して容易に合成することができ、例えば特開昭51-73440号、同55-58201号、同55-142339号等に記載されている乳化重合あるいは無乳化剤乳化重合等の方法を挙げることができる。

【0071】本発明の一般式(I)で表される塩基性ラテックスポリマーは平均粒径が5.0~20.0nmの範囲にあることが好ましい。この平均粒径はさまざまな方法

で制御することが可能であるが、界面活性剤の併用（例えばアニオン系界面活性剤又はノニオン系界面活性剤を全モノマー重量（塩基性ラテックスポリマーを構成する全モノマー重量）に対して1~30重量%併用する）、重合時の搅拌回転数・効率の制御、モノマーの添加制御（例えば反応時に滴下する）、重合開始剤の種類（例えば過硫酸アンモニウムおよび過硫酸カリウム等の無機水溶性重合開始剤、過酸化水素およびクメンヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド類およびアソビスシアノ

吉草酸等のアゾ系重合開始剤、あるいは過硫酸アンモニウムまたは過硫酸カリウムとビロニア硫酸ナトリウム等の還元剤との組合せ（いわゆるレドックス系重合開始剤等）・添加剤御（例えば反応時に滴下する）等の方法を単独あるいは組み合わせることにより達成できる。

【0072】本発明の塗基性ラテックスポリマーはカチオン化率が20%以上であることが好ましい。ここでいうカチオン化率とは、理論的にラテックスポリマー中に含有される第三級アミノ基あるいは第四級アンモニウム基の含量に対して実際にラテックスポリマー中に含有されている第三級アミノ基あるいは第四級アンモニウム基の割合であり、ポリビニルスルホン酸カリウム等の適当な指示薬を用いたコロイド滴定等の手段により容易に求めることが出来る。

【0073】このカチオン化率はさまざまな方法で制御することが可能であるが、第三級アミノ基の補助溶媒（低級アルコール系有機溶媒、アセトニトリル、ジグリム等）を併用した四级化反応、あるいは第四級アンモニウム基を有するモノマーを用いた乳化重合あるいは無乳化剤乳化重合等の重合方法を用いることにより達成することが出来る。

【0074】本発明の受溶層の中には、本発明の効果に影響しない範囲で架橋剤を含有することができる。

【0075】架橋剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、シアセチル、クロロベンゼンジオニンの如きケトン化合物、ビス（2-クロロエチル尿素）：2-ヒドロキシ-4、6-ジクロロ-1、3、5-トリアジン等のトリアジン系化合物、米国特許3,288,775号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、特開平8-50342号記載のカルバモイルビリジニウム系化合物、米国特許3,635,718号記載の如き反応性のオレフィンをもつ化合物、米国特許2,732,316号記載のN-メチロール化合物、米国特許3,103,437号記載の如きイソシアート類、米国特許3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許3,100,794号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許3,091,537号記載の如きエボキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体等の有機架橋剤、クロム明ばん、カリ明ばん、硫酸ジルコニアム、ほう酸等無機架橋剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0076】本発明の受容層を形成する方法としては、サイスプレス法、ロールコーラー法、フレードコーラー法、エアナイフコーラー法、ゲートロールコーラー法、ロッドバーコーラー法、カーテン法、スライドホッパー法、エクストルージョン法等通常用いられており、塗工方法が用いられる。

【0077】本発明の受容層には、更に、パインダ、硬膜剤の他、無機顔料、着色顔料、インク染料、定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、螢光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0078】本発明の受容層には画質を向上させる目的で、インク吸収性を損なわない範囲で界面活性剤を添加することが好ましい。該界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系の何れのタイプでもよく、また低分子のものでも高分子のものでも、異なる種類のものを併用してもよい。これらの中で好ましくはフッ素系の界面活性剤である。

【0079】上記フッ素系界面活性剤としては、例えば米国特許2,559,751号、同2,557,011号、同2,732,398号、同2,764,602号、同2,806,866号、同2,809,998号、同2,915,376号、同2,915,528号、同2,918,501号、同2,934,450号、同2,937,098号、同2,957,031号、同3,472,894号、同3,555,089号、英國特許1,143,927号、同1,130,822号、特公昭45-37304号、特開昭47-9613号、同49-134814号、同50-111770号、同50-111772号、同50-121243号、同52-41182号、同51-12392号、英國化学会誌（J. Chem. Soc.）1950年2789頁、同1957年2574頁及び2640頁、米国化学会誌（J. Amer. Chem. Soc.）79卷2549頁（1957年）、油化学（J. Japan Oil Chemists Soc.）12卷653頁、有機化学会誌（J. Org. Chem.）30卷3524頁（1965年）等に記載された方法によって合成することができる。

【0080】これらのフッ素系界面活性剤のうち、ある種のものは大日本インキ化学工業社からメガファック（Megafac）Fなる商品名で、ミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチャリング・カンパニー社からフルオラッド（Fullerod）F-Cなる商品名で、インペリアル・ケミカル・インダストリー社からモンフロール（Montfrool）なる商品名で、イー・アイ・デュポン・ヌメラス・アンド・カンパニー社からゾニルス（Zonyl S）なる商品名で又ファルベベルケ・ヘキスト社からリコベット（Licotovet）VPFなる商品名で、それぞれ市販されている。

【0081】本発明の受容層の塗工量としては5～100g/m²が好ましく、より好ましくは10～50g/m²である。

【0082】本発明のインク受容層中には搬送性を向上させる目的でマット剤を使用することができる。

【0083】マット剤は、写真技術分野に於いてよく知られており、親水性有機コロイドバインダー中に分散可能な無機又は有機材料の不連続固体粒子であると定義できる。無機のマット剤の例としては酸化物（例えば二酸化珪素、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、アルカリ土類金属塩（例えば硫酸塩や炭酸塩であって、具体的には硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム等）、画像を形成しないパロゲン化銀粒子（塩化銀や臭化銀等で更にパロゲン成分として汎素原子が僅ながら加わってもよい）やガラス等である。

【0084】また、有機のマット剤の例としては澱粉、セルロースエステル（例えば、セルロースアセテートブロビオネート等）、セルロースエーテル（例えばエチルセルロース等）、合成樹脂等である。合成樹脂の例としては、水不溶又は難溶性合成ポリマーであり、例えばアルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ビニルエステル（例えば酢酸ビニル）、アクリロニトリル、オレフィン（例えばエチレン等）、ステレン、ベンゾグアナミン・ホルムアルdehyド縮合物などの単独若しくは組み合わせ、又はこれらとアクリル酸、メタクリル酸、α, β-不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、スルホアルキル（メタ）アクリレート、ステレンスルホン酸等の組み合わせを単量体成分とするポリマーを用いることができる。

【0085】その他エポキシ樹脂、ナイロン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリ塩化ビニリデン等も用いることができる。

【0086】これらマット剤は、搬送性の観点から、重量平均粒径が3~20μmが好ましく、かつ受容層中の総重量（付き重ともいう）は1.0~10.0mg/m²であることが好ましく、塗工液安定性の点から、3μm以下の粒子や、20μm以上の粒子を分級により予め排除しておくことが好ましい。また、これらマット剤は併用することも可能である。

【0087】本発明に用いられる支持体としては、透明な支持体でも不透明な支持体でも使用目的に応じて用いることができる。

【0088】透明な支持体としては、従来公知のものがいずれも使用でき、例えば、ポリエステル樹脂、セルロースアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニール樹脂、ポリイミド樹脂、セロファン、ゼルロイドなどのフィルムがある。これらの中で支持体の剛性、透明性の観点からポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

【0089】不透明支持体としては、上質紙、中質紙、スーパーカレンダー処理紙、片巻原紙、トレーシングペーパー等の非塗工紙、アート紙、コード紙、錠量コート

紙、微塗工紙、キャストコート紙等の塗工紙、プラスチックフィルム、顔料入り不透明フィルム、発泡フィルム等のフィルム、樹脂被覆紙、樹脂合混紙、不織布、布およびこれらの複合体を用いることができる。これ等の中で、光沢性、平滑性の観点から樹脂被覆紙、各種フィルムが好ましく、手触り感、高級感から樹脂被覆紙ではポリオレフィン樹脂被覆紙、また各種フィルムでは、ポリエチレン系のフィルムがより好ましい。

【0090】好ましく用いられる樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、塗料、帶電防止剤、螢光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【0091】さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、螢光増白剤、帶電防止剤、染料、アンカー剤等が表面に塗布されてもよい。

【0092】また、原紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましい。

【0093】樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリベンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上がなる共重合体およびこれらの混合物であり、各種の密度、溶融粘度指数（メルトイソティクス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【0094】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキシン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、螢光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせて加えるのが好ましい。

【0095】本発明で用いられる支持体はJ.I.S. P-8125によるテバ-剛度が1~15g·cmのものが温湿度の環境変化に対して、連続搬送性が向上し搬送ムラによる筋ムラの発生が減少しより高画質となるためより好ましく使用される。

【0096】本発明のカラーインクジェット記録方法は、5種以上の異なるインクを使用して記録する記録装置又は基準色の異なる2種以上のインクにより記録する記録装置で、前述した本発明のインクジェット用記録材に記録することを特徴としている。

【0097】前記基準色のインクは吸光度が異なる2種以上のインクであることが好ましい。

【0098】ここでいう基準色とは、イエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)又はブラック(BK)のことという。

【0099】また、基準色のインクの吸光度が異なるとは、上記基準色のインクの吸光度(基準色のインクの最大波長における)をA'1、同一基準色のインクの吸光度A'2(同一基準色のインクの最大波長)とした時、A'1/A'2の比が0.1以上のこととし、好ましくは0.3以上である。

【0100】該インクは下記の着色剤、液体媒体、その他の添加剤等からなるインクジェット記録液体が用いられる。着色剤としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料又は食品用色素等の水溶性染料が挙げられる。

【0101】本発明の受容層に用いられるインクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*t-e-r*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトニ、シアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個のアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-H-ビロリジノン等のビロリジノン類、1-メチル-2-ビロリドン、2-ビロリドン等のビロリドン類等が挙げられる。

【0102】これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル、ビロリドン類が好ましい。

【0103】インクの溶媒はインクヘッドノズルの自詰

り防止の観点から水と前記有機溶媒の混合溶媒を用いることが好ましいが、この時、水のインクに対する含有量は通常40重量%以上であり、好ましくは50~90重量%である。

【0104】また、本発明の記録方法としては、記録装置の最大吐出量が4.0cc/m²の時でも、本発明の効果を十分発揮できる。

【0105】その他のインクへの添加剤としては、例えば、pH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、潤滑剤、界面活性剤及び防腐剤等が挙げられる。

【0106】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されない。

【0107】〈支持体の作製〉坪量6.0g/m²の基材、の表面に低密度ポリエチレンノロ部と高密度ポリエチレンノロ部からなる樹脂組成物を2.0g/m²塗工し、表面に低密度ポリエチレンノロ部からなる樹脂組成物を2.0g/m²塗工した支持体を作製した。

【0108】〈塩基性ラテックスポリマーの合成〉

(1) 中間体四級塩モノマーの合成

2-Lのナス型フラスコにエタノール4.00ml、クロルメチルスチレン5.0ml、および0.20gのp-メトキシフェノールを取り、攪拌しながらトリメチルアミン水溶液(4.0%)1.30mlを加え、60°Cで四時間反応させた。

【0109】反応終了後、減圧下溶媒を除去し、さらにアセトン2.00mlと酢酸エチル2.00mlを加え攪拌したところ、目的とする中間体四級塩モノマー(A-7)を白色固体として得た。収量6.9g。

【0110】(2) 反応性ポリマー(3)の合成

5.00mlのセパラブルフラスコに脱気水9.5ml、エマルゲン1.47(花王(株)製界面活性剤)1:4g、過硫酸アンモニウム0.23g、スチレン5.8g、ジビニルベンゼン0.8gをとり、窒素気流下、室温で15分間、60°Cの油浴中で20分間攪拌した(毎分300回転)。これに中間体四級塩モノマー(A-7)8.5gを脱気水4.0mlに溶解した液と、ビロリウムナトリウム0.1gを脱気水1.5mlに溶解した液をそれぞれ別の滴下漏斗より50分かけて滴下した。さらに60°Cの油浴中で窒素気流下3時間加熱攪拌;重合させた。

反応後室温まで放冷し、固形分を滤紙を通して除去した。その後純水で20.0mlに仕上げ、目的とする塩基性ラテックスポリマーKM-1(例示化合物)をラテックスポリマーとして得た。

【0111】上記操作と同様の操作により、例示塩基性ラテックスポリマーKM-2~KM-10を得た。

【0112】実施例1~10

上記方法により作製された塩基性ラテックスポリマーKM-1~KM-10を固形分として3.3重量部、ノニオ

ン変性度5モル%のポリビニルアルコール重合度5.00（以下n-PVAともいう）を固形分として3.3重量部、S.B.I.社製酸処理ゼラチン（等電点9.0）を固形分として3.4重量部添加した塗工液を作製し、塗工液のpHを5.2に調整した。その塗工液をワイヤーバーにて乾燥固形分が1.2g/m²となるように塗工し、試料を作成した。

【0.1.13】比較例1

酸処理ゼラチン（等電点9.0）を3.3重量部、ノニオン変性度5モル%のポリビニルアルコール（重合度5.00）を固形分として3.3重量部添加した塗工液を作製し、塗工液のpHを5.2に調整し、ワイヤーバーにて乾燥固形分が1.2g/m²となるように塗工し、試料を作成した。

【0.1.14】比較例2

酸処理ゼラチン（等電点9.0）を3.3重量部、塩基性ラテックスポリマーKM-1を3.3重量部、アルミニウムシリケートを3.3重量部添加した塗工液を作製し、塗工液のpHを5.2に調整し、ワイヤーバーにて乾燥固形分が1.2g/m²となるように塗工し、試料を作成した。

【0.1.15】比較例3

ノニオン変性度5モル%のポリビニルアルコール（重合度5.00）を固形分として3.3重量部、塩基性ラテックスポリマーKM-1を3.3重量部添加した塗工液を作製し、塗工液のpHを5.2に調整し、ワイヤーバーにて乾燥固形分が1.2g/m²となるように塗工し、試料を作成した。

【0.1.16】比較例4

ジシアソニアミド錯合物（三洋化成社製フィックスオイル7.0）を固形分として3.3重量部、ノニオン変性度5モル%のポリビニルアルコール（重合度5.00）を固形分として3.3重量部、S.B.I.社製酸処理ゼラチン（等電点9.0）を固形分として3.4重量部添加した塗工液を作製し、塗工液のpHを5.2に調整した。その塗工液をワイヤーバーにて乾燥固形分が1.2g/m²となるように塗工し、試料を作成した。

【0.1.17】次に上記実施例1～10及び比較例1～4で作製した試料を以下の方法により評価をおこなった。このときすべての評価は2.3℃、50%でセイコーエプソン社製インクジェットプリンタ PM7000Cを用いた。

【0.1.18】〈画像濃度〉プリントした試料のY、M、C、BKの最高濃度部をマクベス濃度計により測定した。

【0.1.19】〈ビーディング〉自然画像よりドットのざらつき度合いを目視にて評価した。

【0.1.20】

◎：全くざらつきが無く、優れている

○：緑色部にわずかなざらつきが確認されるが実害レ

ベルではない

△：緑色部と、青色部にざらつきが確認される

×：全体的にざらつきが強く、商品レベルにならない。

【0.1.21】〈プリーディング〉S.C.I.D.N.G画像を印字し、シアントマゼンタ、マゼンターアイロー、アイローシアンのドットの重なりを光学顕微鏡にて観察した。

【0.1.22】

◎：色漏りは殆ど観察されず、鮮鋭性も高い画像が得られた

○：シアントマゼンタ部分にのみ多少の色漏りが生じるが、画像は問題ないレベル

△：シアントマゼンタ、マゼンターアイロー部分に色漏りがあり、画像の赤色部分がムラ状に見える

×：全色で色漏りが生じており、全体的にぼやけた画像になってしまった。

【0.1.23】〈耐水性〉プリントした試料のY、M、C、BKの最高濃度部を測定した後、25℃の水道水に1時間浸漬させたあと、もう一度測定し、濃度の減少率を表した。

【0.1.24】〈耐光性〉プリントした試料のY、M、C、BKの最高濃度部を測定した後、70.0.0.0万ルックスキセノンフェードメーターに9日間照射したあと、もう一度測定し、濃度の減少率を表した。

【0.1.25】〈耐湿性〉M部の低温部から高温部までの16段階のウェッジを作製し、2.5℃、8.0%の環境下に3日間保存し、保存前と比べての変化度合いを目視にて評価した。

【0.1.26】

◎：全く変化無し

○：低温部でわずかな渋みが確認されるが実害性に問題ないレベル

△：低温部から中温部にかけてわずかな渋みが確認される

×：全体的に渋んでおり、商品レベルとして問題である。

【0.1.27】〈乾燥性〉A4サイズの自然画像を出力し、10分後に用紙を内径4cmとなるように丸め、テーブで止めた後、1日後に試料を観察し、表面の軽写度合いを目視にて評価した。

【0.1.28】

◎：全く軽写無し

○：優かに軽写があるが実際上問題なし

△：高濃度部において軽写が発生する

×：軽写が発生し、軽写面より膜がはがれる。

【0.1.29】〈未印字部の光沢性〉光沢度（5.0度）をグロスマータMG-10型（日本電色工業製）を用いて測定し、グロスマータでの測定値と視覚での光沢度の評価は、ほぼ以下のように対応する。

【0.1.30】

◎：光沢度8.0以上であり、極めて良好な光沢性を有する

○：光沢度6.5以上8.0未満であり、ほぼ良好な光沢性を有する

△：光沢度6.5以上4.0未満であり、実用上許容できる下限の光沢性を有する

×：光沢度4.0未満であり、光沢がなく実用上許容できない。

【0131】《印字部の光沢性》プリント後の試料を23℃、80%RHに7日間保存し、保存前後での黒部の反射度をマクベス度計により測定し、度低下を以下の基準により評価した。

【0132】

◎：度低下1%未満であり目視で全く変化無し

○：度低下1%以上5%未満であり、実用上全く問題ないレベル

△：度低下5%以上10%未満であり、実用上許容できる下限の光沢性を有する

×：度差が10%以上あり、光沢性の低下が明らかに

認証できるレベルであり、許容できない。

【0133】《プロンジング》プリント後の試料を23℃、80%RHで7日間保存した後、プロンジングの評価を下記の4段階に目視で評価した。

【0134】

◎：全くプロンジングが発生していない

○：わずかに黒ベタ部にプロンジングの発生が見られる

△：黒ベタ部に実用上許容できる限界のプロンジングが発生

×：黒ベタ部の全面にプロンジングが発生し、実用上許容できないレベル。

【0135】《膜面pHの測定》25℃、50%の環境下で、プリント前の試料の表面に60μlの純水を滴下し、そこに十分校正されたpHメーター（東亜電波工業社製、HM-30S）のガラス電極の先端を接触させ、10分後のpHを測定した。

【0136】

【表1】

試験例	基材名	主成分	ハイブリッド		耐水性	
			電離性ポリマー	イオン性ポリマー		
実例1	KM-1 (3:3)	n-PVA (3:3)	酸処理ゼラチン (3.4)	○	○~○	0.1
実例2	KM-2 (3:3)	n-PVA (3:3)	酸処理ゼラチン (3.4)	○	○~○	0.1
実例3	KM-3 (3:3)	n-PVA (3:3)	酸処理ゼラチン (3.4)	○	○~○	0.1
実例4	KM-4 (3:3)	n-PVA (3:3)	酸処理ゼラチン (3.4)	○	○	1.6
実例5	KM-5 (3:3)	n-PVA (3:3)	酸処理ゼラチン (3.4)	○	○	2
実例6	KM-6 (3:3)	n-PVA (3:3)	酸処理ゼラチン (3.4)	○	○	3
実例7	KM-7 (3:3)	n-PVA (3:3)	酸処理ゼラチン (3.4)	○	○~○	3.6
実例8	KM-8 (3:3)	n-PVA (3:3)	酸処理ゼラチン (3.4)	○	○~○	3.5
実例9	KM-9 (3:3)	n-PVA (3:3)	酸処理ゼラチン (3.4)	○	○	1.5
実例10	KM-10 (3:3)	n-PVA (3:3)	酸処理ゼラチン (3.4)	○	○	1.6
比較例1	未添加	n-PVA (3:3)	酸処理ゼラチン (3.4)	○	○	30.6
比較例2	KM-1 (3:3)	未添加	酸処理ゼラチン (3.4)	△	△	2.7
比較例3	KM-1 (3:3)	n-PVA (3:3)	未添加	△	△	55.8
比較例4	シリカアリ結合物 (3:3)	n-PVA (3:3)	酸処理ゼラチン (3.4)	×	×	36.0

※○内に含有重量比

【0137】

【表2】

実施例	耐光性	可視性	未印字部 pH 間の「ブロッキング」の光沢			
			未印字部	pH 間の「ブロッキング」の光沢	未印字部	印字部の「ブロッキング」の光沢
実施例 1	9	○	○	△	○	○
実施例 2	3.2	○	△	○	○	○
実施例 3	4.4	○	○	○	○	○
実施例 4	5.5	○	△	○	○	○
実施例 5	8	○	○	○	○	○
実施例 6	4.4	○	○	○	○	○
実施例 7	3.5	○	○	○	○	○
実施例 8	4	○	○	○	○	○
実施例 9	5.7	○	○	○	○	○
実施例 10	5.7	○	○	○	○	○
比較例 1	12.5	×	×	×	×	×
比較例 2	11.8	×	○	×	×	×
比較例 3	10.1	×	△	×	×	×
比較例 4	33.6	△	○	×	○	×

【0138】表 1, 2 からも明らかのように、本発明のインクジェットプリンター用記録材は印字部/未印字部の光沢性低下、ブロッキングの発生を確実に防止し、かつ高画質で乾燥性、耐水性に優れた効果を発揮することが分かる。

【0139】実施例 1 ～ 2.7

実施例 1 で使用した塩基性ラテックスポリマー KM-1

1. $\text{pH} = \text{PVA}$ 、酸処理ゼラチンを表 3 に記載した比率及び含有率の値となるように調整し、膜面の pH は、塗工液の pH を本発明に影響の無い範囲で酸とアルカリにより調整し、その他は実施例 1 と同様の方法により評価実施した。

【0140】

【表 3】

実施例	塩基性ポリマー含有率 の含有率	酸化性酸 の含有率	膜面 pH	プリー ティング	耐水 性	耐光 性	粘性	耐候性	未印字部 の光沢	印字部の 光沢	印字部の ブロッキング
実施例 1	0.5	5/5	6.0	○	2.0	1.4	△~△	○	○	○	○
実施例 1' 2	0.1	5/5	5.0	○	0.8	1.4	△~○	○	○	○	○
実施例 1' 3	5	5/5	5.0	○	0.1	1.5	○	○	○	○	○
実施例 1' 4	1.0	5/5	5.0	○	0.1	1.7	○	○	○	○	○
実施例 1' 5	3.0	5/5	5.0	○	0.1	1.7	○	○	○	○	○
実施例 1' 6	5.0	5/5	5.0	○	0.1	6.0	○	△~○	○	○	○
実施例 1' 7	6.0	5/5	5.0	○	0.1	5.5	○	○	○	○	○
実施例 1' 8	11.0	0.5/1.5	5.0	△~△	0.1	1.8	○	○	○	○	○
実施例 1' 9	1.0	1/2	5.0	△~○	0.1	1.8	○	○	○	○	○
実施例 2' 0	1.0	1/2	5.0	○	0.1	1.8	○	○	○	○	○
実施例 2' 1	1.0	1/3	5.0	○	0.1	1.8	○	○	○	○	○
実施例 2' 2	1.0	9/1	5.0	△~○	0.1	1.8	○	○	○	○	○
実施例 2' 3	1.0	9.5/0.5	5.0	△~△	0.1	1.8	○	○	○	○	○
実施例 2' 4	1.0	6/5	4.0	△	0.1	1.8	○	○	○	○	○
実施例 2' 5	1.0	5/5	7.0	○	0.1	1.8	○	○	○	○	○
実施例 2' 6	1.0	5/5	9.0	○	0.1	1.8	○	○	○	○	○
実施例 2' 7	1.0	5/5	10	○	0.1	1.8	○	○	○	○	○

【0141】表 3 から明らかのように非イオン性ポリマー/イオン性ポリマー比が 1/9 ～ 9/1、塩基性ラテックスポリマー含有量 0.1 ～ 5.0 重量%、膜面の pH が 5.0 ～ 9.0 の時、特に良好な結果を示していることが判る。

【0142】実施例 2.8

実施例 1 において、支持体を坪量 1.00 g/m²、コブサイズ度 2.5 g/m² の上質紙に代えた他は実施例 1 と同様の方法により評価を実施した。その結果、上質紙は濃度がさらに 20% 低下し、耐光性が 10% 劣化した。従って、支持体をポリオレフィン被覆紙にした方が本発

明の効果をより一層高めていることが分かった。

【0143】実施例 2.9 ～ 3.6 及び比較例 5 ～ 12

実施例 1.4、比較例 4 で作成した試料を用い、表 4 に示すような条件となるよう、セイゴーエブソン社製インクジェットプリンター PM-7000 を改造し、前記実施例、比較例と同様の評価を行った。このとき、プリント環境は 35°C、80%RH で行った。表 3 中の Y; L, Y, M, L M, C, L C, B K はそれぞれイエロー、ライトイエロー、マゼンタ、ライトマゼンタ、シアン、ライトシアン、ブラックを示し、ライトイエロー、ライトマゼンタ、ライトシアンとはイエロー、マゼンタ、シアン

ンのそれぞれのインクの最大波長における吸光度が希釈前のそれぞれのインクの最大波長における吸光度の1/2となるように希釈したものである。

【0144】吸光度は島津製作所製UV160Aの分光光度計を用いて測定した。

	番号	インク種	最大吐き出量 (cc/m ²)	ブリーチ インク	耐湿性	耐熱性	未印字部 の光沢	印字部の 光沢	ブロ ンシング
実施例20	3	Y,M,C	35	○	○	○	○	○	○
実施例30	4	Y,M,C,BK	35	○	○	△	△	○	○
実施例31	5	Y,M,LM,C,BK	35	○	○	○	○	○	○
実施例32	6	Y,M,LM,C,LC,BK	35	○	○	○	○	○	○
実施例33	7	Y,LY,M,LM,C,LC,BK	35	○	○	○	○	○	○
実施例34	8	Y,M,LM,C,LC,BK	40	○	○	○	○	○	○
実施例35	9	Y,M,LM,C,LC,BK	50	○	○	○	○	○	○
実施例36	10	Y,M,LM,C,LC,BK	60	○	○	○	○	○	○
上級例5	9	Y,M,C	35	×	△	△	○	×	×
上級例6	4	Y,M,C,BK	35	×	△	△	○	○	○
上級例7	5	Y,M,LM,C,BL	35	XX	×	△	△	XX	XX
上級例8	6	Y,M,LM,C,LC,BK	35	XX	×	△	△	XX	XX
上級例9	7	Y,LY,M,LM,C,LC,BK	35	XX	×	△	△	XX	XX
比較例10	6	Y,M,LM,C,LC,BK	40	XXXX	XX	XX	△	XX	XXX
比較例11	8	Y,M,LM,C,LC,BK	60	XXXX	XX	XX	△	XX	XXX
比較例12	6	Y,M,LM,C,LC,BK	60	XXXX	XX	XX	△	XX	XXX

【0147】その結果、プリント環境を厳しくすると比較例は最大インク吐出量が40cc/m²以上の時、5種以上のインクを使用したとき、著しく各特性が劣化するのに對し、本発明の記録材では、各特性が全く劣化しないことが判った。

【0148】

【0145】また、表中、×が多いほど劣化度合いが大きいことを示す。

【0146】

【表4】

【発明の効果】実施例で実証した如く、本発明によるインクジェットプリンター用記録材及びカラーインクジェット記録方法は印字部または未印字部の光沢性を、ブロニシングを長期間維持し、かつ耐水性、耐湿性、耐光性、乾燥性に優れた高画質の画像が得られ優れた効果を有する。